

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 56 357.1

**Anmeldetag:** 28. November 2003

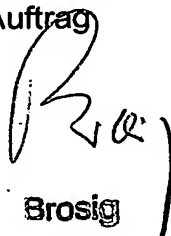
**Anmelder/Inhaber:** von Ardenne Anlagentechnik GmbH,  
01324 Dresden/DE

**Bezeichnung:** Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutz-  
schichtsystem und Verfahren zu dessen Herstellung

**IPC:** C 03 C 17/36

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Brosig

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad-bw/bw

28. November 2003

- 5 von Ardenne Anlagentechnik GmbH  
01324 Dresden

- 10 Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem und  
Verfahren zu dessen Herstellung

**Zusammenfassung**

- 15 Der Erfindung, die ein wärmebehandelbares und mittels Vakuumbe-  
schichtung auf Glas aufbringbares Sonnen- und Wärmeschutz-  
schichtsystem, welches zumindest eine Metallschichtanordnung  
sowie jeweils eine unterhalb davon positionierte, angrenzende  
untere und eine oberhalb davon positionierte, angrenzende obere  
20 dielektrische Layeranordnung aufweist betrifft, liegt die Auf-  
gabenstellung zugrunde, ein derartiges spezifisches Schichtsys-  
tem sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung darzustellen,  
welches variabel wärmebehandelbar ist und dabei unter Beibehal-  
tung der chemischen und mechanischen Beständigkeit keine sicht-  
bare Farbverschiebung aufweist. Die Aufgabe wird erfindungsge-  
25 mäß dadurch gelöst, dass sowohl zumindest eine Metallschichtan-  
ordnung als auch eine obere und eine untere dielektrische Laye-  
ranordnung als Sandwichsystem ausgeführt sind, wobei in der Me-  
tallschichtanordnung eine Metallschicht von einer oberen und  
einer unteren Zwischenschicht aus dem unterstöchiometrisch  
30 nitridiertem oder oxidiertem Metall der Metallschicht eingebet-  
tet ist und die Sandwichsysteme der Layeranordnungen einzelne  
Sandwichschichten des stöchiometrischen und des unterstöchio-  
metrischen Oxids oder Nitrids eines Metalls oder Halbleiters  
aufweist und das Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit der inner-  
35 halb jedes Sandwichsystems angeordneten Sandwichschichten zum  
benachbarten Sandwichsystem hin zunimmt und dass die Oxid- und  
Nitridschichten in einem reaktiven, teilreaktiven oder nichtre-  
aktiven Vakuumbeschichtungsprozess hergestellt werden. (Fig.)



ca. folgende Schichtdicken  
zeichnen (in mm):

(1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12)

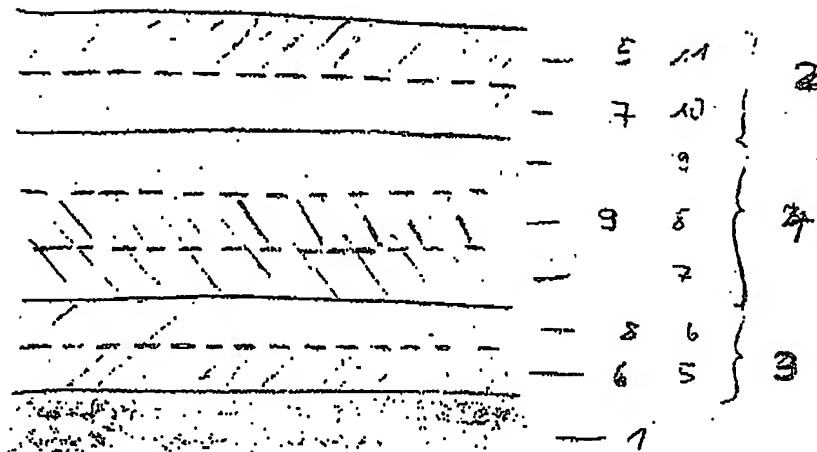


Fig.

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51 3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51 3 18 18 33

Ad-bw/bw

28. November 2003

5 **von Ardenne Anlagentechnik GmbH**  
**01324 Dresden**

10 **Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem und**  
**Verfahren zu dessen Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein wärmebehandelbares und mittels Vakuumbeschichtung auf Glas aufbringbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem, welches zumindest eine Metallschichtanordnung sowie jeweils eine unterhalb davon positionierte, angrenzende untere und eine oberhalb davon positionierte, angrenzende obere dielektrische Layeranordnung aufweist sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, indem auf ein Glassubstrat die einzelnen Schichten mittels Vakuumbeschichtung nacheinander aufgebracht werden.

Derartige Schichtsysteme werden, auf Glas mittels Vakuumbeschichtung aufgebracht, hauptsächlich in der Architektur zur Fenster- und Fassadengestaltung und in der Automobilindustrie verwendet. In beiden Anwendungsgebieten müssen die Schichtsysteme chemisch beständig und mechanisch haltbar sein, wobei es für die vergleichbare Beurteilung dieser Eigenschaften standardisierte Tests gibt, wie zum Beispiel das Kochen in 5%iger Salzsäure und verschiedene Abriebtests.

Gleichzeitig müssen die Schichtsysteme ein hohes Maß an Durchlässigkeit für das sichtbare Licht (Transmission), bevorzugt sind Transmissionswerte von ca. 75% bis 80%, und ein hohes Maß an Reflexionsvermögen für Strahlung im Wellenlängenbereich von wenigen  $\mu\text{m}$ , dem so genannten nahinfraroten Bereich, aufweisen. Diese speziellen wellenlängenabhängigen Transmissions- und Reflexionseigenschaften kennzeichnen die Schichtsysteme, welche

vorrangig dem Sonnenschutz dienen, die bekannten Solar-Management (auch Solar Control)-Systeme. In besonderen Anwendungsfällen ist jedoch auch ein hohes Reflexionsvermögen im fernerem Infrarotbereich erforderlich, welches sich im Emissionsverhalten des Schichtsystems widerspiegelt.

Ein weiteres wesentliches Charakteristikum des betreffenden, auf Glas aufgetragenen Sonnenschutzschichtsystems ist die Möglichkeit der Wärmebehandlung, wie sie beispielsweise beim Tempern zur Herstellung von Sicherheitsglas für Architektur und die Fahrzeugindustrie oder bei der Formgebung von Glas für Windschutzscheiben angewendet wird. Da es in verschiedenen Anwendungsfällen erforderlich ist, zur kostengünstigen Herstellung und Erzielung homogener Schichten die Beschichtung vor der Wärmebehandlung durchzuführen, müssen die Schichtsysteme mechanische, chemische und optische Eigenschaften aufweisen, welche sich bei den verschiedenen Wärmebehandlungen mit je nach Anwendungsfall unterschiedlichem Temperatur- und Zeitregime nicht oder nicht wesentlich verschlechtern.

W In US 6,159,607 wird ein Schichtsystem beschrieben, welches diesen Anforderungen im Wesentlichen gerecht wird. Danach wird eine Metallschicht aus Nickel oder einer Legierung davon, welche die erforderlichen Reflexionseigenschaften für die Infrarotstrahlung aufweist, von einer stöchiometrischen Siliziumnitridschicht ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) überdeckt, die wiederum das Schichtsystem mechanisch und chemisch beständig macht.

Die nickelhaltige Metallschicht weist keine Verschlechterung des Emissionsvermögens infolge der Wärmebehandlung auf. Jedoch ist festgestellt worden, dass im Verlauf der Wärmebehandlung Diffusionsprozesse insbesondere des Stickstoffs aus der Siliziumnitridschicht in die Metallschicht und des Nickels in umgekehrter Richtung vonstatten gehen.

Infolge dieser Prozesse kommt es in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung zu Farbverschiebungen des

3

Schichtsystems gegenüber nicht wärmebehandelten Schichtsystemen, was insbesondere für die Anwendung in der Architektur unerwünscht ist. Denn in der Fassadengestaltung wird aus Kostengründen lediglich dort wärmebehandeltes Sicherheitsglas eingesetzt, wo es zur Unfallverhütung tatsächlich erforderlich ist, so dass nicht wärmebehandeltes und wärmebehandeltes stets nebeneinander eingesetzt sind und somit eventuelle Farbunterschiede besonders in Erscheinung treten.

Da derartige Farbunterschiede auch für infrarotreflektierende Schichtsysteme im weiteren Infrarotbereich bei Wellenlängen von ungefähr 10  $\mu\text{m}$  unerwünscht sind, wurden in einem in WO 02/092527 beschriebenen, solchen Schichtsystem zwischen der Reflexionsschicht und einem darüber angeordnetem dielektrischen Layer, der auch aus Silizium-Nitrid bestehen kann, eine so genannte Anti-Migrationsschicht, vorzugsweise Nickel-Chrom-Oxid enthaltend, eingefügt. Diese Anti-Migrationsschicht soll die zu den Farbunterschieden führenden Diffusionsvorgänge während und nach der Wärmebehandlung kompensieren. Jedoch hat es sich in der Praxis erwiesen, dass das nur für bestimmte Wärmebehandlungsprozesse gelingt.

Eine andere Möglichkeit, die Farbunterschiede von nebeneinander verwendeten, wärmebehandeltem und nicht wärmebehandeltem Glas zu vermeiden wird in EP 0646 551 beschrieben. Danach werden mit einer weiteren Siliziumnitridschicht unterhalb der infrarotreflektierenden Metallschicht sowie variablen Dicken einer oder beider Siliziumnitridschichten neben den mechanischen und chemischen insbesondere die optischen Eigenschaften des Schichtsystems gezielt eingestellt, wodurch sich gezielte, geringe Farbabweichungen genau so herstellen lassen, dass nach der Wärmebehandlung keine sichtbaren Farbunterschiede mehr vorhanden sind und diese beschichteten Gläser innerhalb einer Fassade anwendbar sind. Jedoch müssen dafür zwei verschiedene, genau aufeinander und auf die Wärmebehandlung abgestimmte Schichtsysteme hergestellt werden. Dieser Abgleich der Schichtsysteme ist für jede der einzusetzenden Farben notwendig und deshalb sehr kos-

4

tenintensiv und unflexibel sowie nur in den Grenzen möglich, welche die erforderliche mechanische und chemische Beständigkeit des jeweiligen Schichtsystems zulässt.

- Die Verwendung von verschiedenen, aufeinander abgestimmter Schichtsysteme in einem Anwendungsfall lässt sich nur durch Schichtsysteme verhindern, welche ihre optischen Eigenschaften auch bei solchen Wärmebehandlungen nicht wesentlich ändern, bei denen hinsichtlich Dauer und Behandlungstemperatur die innerhalb der verschiedenen Prozesse üblichen Bereiche ausschöpfbar und gleichzeitig beide Parameter flexibel wählbar sind. Zu diesem Zweck wird in US 6,524,714 ein Schichtsystem beschrieben, welches anstelle der bekannten nickelhaltigen Reflexionsschicht eine zumindest teilweise nitridierte Metallschicht verwendet, vorzugsweise ein nickel- oder chromhaltiges Metallnitrid. Hierbei wird der Grad der Nitridierung des Metalls durch den Stickstoffanteil im Arbeitsgas des Beschichtungsabschnittes reguliert, in welchem das Metall aufgebracht wird.

- Durch die Nitridierung der reflektierenden Metallschicht werden die beschriebenen Diffusionsprozesse im Schichtsystem, insbesondere des Stickstoffs, und somit dessen Farbverschiebungen zumindest im Rahmen der beschriebenen Wärmebehandlungen von 10 Minuten bei 625°C vermindert. Als Vergleich dient dabei ein Schichtsystem, welches dieselbe, jedoch nitridfreie Metallschicht umfasst und derselben Wärmebehandlung unterzogen wurde.

- Jedoch ist mit der Nitridierung des Metalls neben der Verringerung der mechanischen und chemischen Beständigkeit eine Verschlechterung der Reflexionseigenschaften insbesondere im Infrarotbereich verknüpft. Die verringerte Beständigkeit ist zwar durch eine Modifizierung der Siliziumnitridschichten ausgleichbar, jedoch ist damit in jedem Fall wiederum eine Änderung der optischen Eigenschaften verbunden, so dass ein Kompromiss zwischen der Farbverschiebung und der Beständigkeit zu finden ist.

Des Weiteren ist es erforderlich, ein solches reflektierendes

.5

Schichtsystem auch flexibleren Wärmebehandlungsprozessen zu unterziehen und dabei die Anforderungen hinsichtlich der mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften zu erfüllen.

- A
- 5 Deshalb liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein mittels Vakuumbeschichtung auf Glas aufbringbares Sonnenschutzschichtsystem und ein Verfahren zu dessen Herstellung darzustellen, welches variabel wärmebehandelbar ist und dabei unter Beibehaltung der chemischen und mechanischen Beständigkeit keine sichtbare Farbverschiebung aufweist.
- 10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sowohl zumindest eine Metallschichtanordnung als auch zumindest eine obere und zumindest eine untere, dielektrische Layeranordnung als Sandwichsysteme ausgeführt sind, in welchen innerhalb der Metallschichtanordnung eine aus zumindest einer Einzelschicht
- 15 bestehenden Metallschicht von einer oberen und einer unteren Zwischenschicht aus dem unterstöchiometrisch nitridiertem oder oxidiertem Metall der Metallschicht eingebettet ist und in welchem sowohl die untere als auch die obere, dielektrische Layeranordnung eine stöchiometrische Schicht eines Metall- oder
- 20 Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids sowie zumindest eine weitere, unterstöchiometrische Schicht desselben Metall- oder Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids aufweisen, wobei innerhalb der dielektrischen Layeranordnung die Schichten derart positioniert sind, dass im Vergleich
- 25 zur benachbarten Schicht die Schicht mit dem geringeren unterstöchiometrischen Sauerstoff- oder Stickstoffanteil des Metall- oder Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids stets auf der der Metallschicht zugewandten Seite liegt.
- 30 Dabei ist jedes der Sandwichsysteme erfindungsgemäß als System von Einzelschichten mit für jede Einzelschicht definiertem Sauerstoff- oder Stickstoffanteil zu verstehen und kann selbstverständlich mehr als eine unterstöchiometrische Schicht aufweisen.



Die erfindungsgemäße Ausführung jedes der drei grundlegenden Bestandteile des Schichtsystems als eigenes Sandwichsystem mit dem von Sandwichschicht zu Sandwichschicht in Richtung des benachbarten Sandwichsystems abgestuften, aber innerhalb jeder Sandwichschicht einheitlichem unterstöchiometrischen Sauerstoff- und/oder Stickstoffanteil ermöglicht es zum einen, die oxid- und nitridfreie Metallschicht als Reflexionsschicht für die Strahlung nahinfraroten Bereich mit ihren sehr guten Reflexionseigenschaften einzusetzen und zum anderen die gegenseitige Beeinflussung der Metall- und stöchiometrischen Dielektrikumschicht, im Folgenden zusammenfassend als Funktionsschichten bezeichnet, derart zu minimieren, dass selbst bei Wärmebehandlung mit höheren Temperaturen und längerer Dauer oder auch bei alternierenden Prozessen im Verlauf der Behandlung eventuell auftretende Farbverschiebungen sehr gering und somit nicht sichtbar sind.

Die zumindest zwei, jeweils zwischen den Funktionsschichten angeordneten unterstöchiometrischen Oxid- und/oder Nitridschichten fungieren während der Wärmebehandlung gewissermaßen als Puffer für aus den Funktionsschichten diffundierende Schichtbestandteile ohne jedoch die mechanischen, chemischen und weiteren optischen Eigenschaften des gesamten Schichtsystems negativ zu beeinflussen. Die Pufferwirkung entsteht, indem die unterstöchiometrischen Schichten eine höhergradige Oxidation oder Nitridierung der Infrarotstrahlung reflektierenden Metallschicht während und auch nach der Wärmebehandlung verhindern.

Erfindungsgemäß ist es nicht notwendig, dass alle drei Funktionsschichten gleichermaßen entweder oxidiert oder nitridiert sein müssen. Es ist auch der Wechsel von Oxidation zu Nitridierung von einem Sandwichsystem zum nächsten möglich.

Durch die Verwendung der Metallschicht als Reflexionsschicht ist es gleichzeitig möglich in der bekannten Weise über die Dicke der Metallschicht eine definierte Farbe, Reflexion bzw. Absorption einzustellen, wobei selbstverständlich auch das Glas-

substrat selbst, auf welches das Schichtsystem aufgebracht wird, eine eigene, davon möglicherweise auch abweichende Färbung aufweisen kann.

5 Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Schichtsystems besteht darin, dass durch die Variationsmöglichkeiten der einzelnen Sandwichsysteme die Beschichtungsprozesse mit einer Anlagenkonfiguration sehr flexibel zu gestalten sind, was zum einen die Herstellung auch in kleinen Chargen und zum anderen eine Senkung der Anlagenkosten ermöglicht.

10 Aus diesem Grund sieht eine Ausgestaltung der Erfindung vor, dass der Sauerstoff- oder Stickstoffanteil zumindest eines Sandwichsystems als Gradient kontinuierlich jeweils von der mittleren Metall- oder stöchiometrischen Schicht zum benachbarten Sandwichsystem hin abnimmt. Insofern der Aufbau des Sonnen-  
15 schutzschichtsystems aus den drei Sandwichsystemen in dem Sinne erhalten bleibt, dass jeweils zum benachbarten Sandwichsystem eine Vielzahl dünner Sandwichschichten mit geringerem Sauerstoff- oder Stickstoffanteil angeordnet sind, hat sich gezeigt, dass auch solch ein Schichtsystem die beschriebene Pufferfunktion ausüben kann.  
20

Indem entsprechend einer besonders günstigen Ausführungsform der Erfindung das Dielektrikum der Layeranordnungen ein Nitrid, Oxid oder Oxynitrid von Silizium ist, können mittels bewährter Beschichtungsprozesse Funktionsschichten hergestellt werden, deren Eigenschaften, insbesondere der Einfluss auf die Sonnen-  
25 schutzeigenschaften und die mechanische und chemische Beständigkeit des Schichtsystems bekannt und erprobt sind. Davon ausgehend kann das Schichtsystem derart variiert werden, dass dessen Eigenschaften den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalls konkret anpassbar sind.  
30

Für das Dielektrikum der Layeranordnungen kann ebenfalls entsprechend weiterer, erfindungsgemäßer Ausgestaltungen ein Nitrid oder Oxid eines anderen Metalls oder Halbleiters verwendet

M

werden, insofern dieses Nitrid oder Oxid einen höher brechenden, mit dem des Siliziumnitrids vergleichbaren Brechungsindex, insbesondere im Bereich von ca. 2,0 bis ca. 2,7, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm, aufweist und somit hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens für den Einsatz in Sonnenschutzschichtsystemen geeignet ist. So erweisen sich Materialien wie Titan, Zinn, Zink, Wismut, Niob, Tantal oder eine Mischung oder eine Legierung davon als geeignet.

Ein Kriterium für die Auswahl des Materials ist neben den optischen Eigenschaften auch dessen Verfügbarkeit als Target für die Beschichtungsanlage, beispielsweise in einer bestimmten Form, in welcher es besonders effektiv herstellbar ist.

Erfindungsgemäß erwiesen es sich Ausführungsformen als besonders günstig, in denen die Metallschicht aus einer Ni:Cr-Legierung oder aus reinem Chrom besteht. Die Wahl der Metallschicht hat Auswirkungen auf die Reflexion und Absorption in verschiedenen Wellenlängenbereichen, so dass sich mit gezielter Materialauswahl bestimmte optische Eigenschaften einstellen lassen. So ist insbesondere Ni:Cr für Solar-Management-Schichten, also im Wellenlängenbereich des sichtbaren Licht und der nahen Infrarotstrahlung geeignet, zeigt aber bei größeren Schichtdicken auch eine höhere Reflexion im weiteren Infrarotbereich, was jedoch eine geringere Transmission im sichtbaren Bereich mit sich bringt. Zum anderen erweisen sich sowohl die Ni:Cr-Legierungen als auch Chrom während der Wärmebehandlung als deutlich resistenter, also mechanisch und chemisch beständiger, als beispielsweise Silber.

Eine besonders günstige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Metallschicht selbst in zumindest drei Einzelschichten aus solchen Metallen gesplittet ist, welche eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $10^7$  S/m aufweisen. Mit Hilfe ausgewählter Materialien der Einzelschichten der reflektierenden Metallschicht mit definierten dielektrischen Eigenschaften ist ein bestimmtes, dem Anwendungsfall entsprechendes

12

9

wellenlängenabhängiges Reflexionsverhalten einstellbar. So sind neben den genannten Metallen beispielsweise auch Silber, Kupfer, Gold, Platin oder Legierungen davon als mittlere Einzelschicht der Metallschicht möglich.

- 5 Silber und Kupfer, die eine elektrische Leitfähigkeit von ungefähr  $6 \cdot 10^7$  S/m aufweisen, oder auch Gold, dessen elektrische Leitfähigkeit etwas niedriger ist, sind zum Beispiel Metalle mit höherem Reflexionsvermögen im Infrarotbereich als beispielsweise Nickel und Chrom, deren elektrische Leitfähigkeit
- 10 lediglich bei ungefähr einem Sechstel davon liegt. Durch die Einbettung solcher im weiteren Infrarotbereich hoch reflektierenden Schichten im Inneren der Metallschicht, welche erfindungsgemäß innerhalb des metallischen Sandwichsystems und dieses wiederum zwischen zwei dielektrischen Sandwichsystemen angeordnet ist, sind auch wärmebehandelbare, Infrarotstrahlung
- 15 reflektierende Schichtsysteme als besondere Ausführungsform möglich.

- Ebenso vorteilhaft sind durch weiteres Splitting der Metallschicht, verbunden mit einer entsprechenden Materialauswahl andere, durch den entsprechenden Anwendungsfall erforderliche Eigenschaften des erfindungsgemäßen Schichtsystems herstellbar.
- 20 Ein weiterer, besonderer Vorteil dieser Ausführungsform der gesplitteten Metallschicht, in welcher die eigentliche, optisch wirksame Schicht in zumindest zwei einzelnen Schichten eingebettet ist, liegt darin, dass die einbettenden Schichten im Beschichtungsprozess insbesondere in einer Inline-Beschichtungsanlage als Opferschicht dienen können. Da die Metallschicht beidseitig von einer unterstöchiometrischen Oxid- oder Nitridschicht flankiert ist und insbesondere das Silber
- 25 Sauerstoff während des Beschichtungsprozesses bindet und das wiederum zur Verschlechterung der Reflexionseigenschaften des Silbers führt, sind in diesem Fall aufwendige Gasseparationen vor und nach der Beschichtung mit Silber erforderlich. Die Einbettung der optisch wirksamen Einzelschicht in die benannten
- 30 metallischen Opferschichten ist hingegen prozesstechnisch wesentlich günstiger.
- 35

Die in einer anderen Ausgestaltung der Erfindung vorgesehene periodische Fortsetzung der Anordnungsfolge der unteren und oberen dielektrischen Layeranordnungen und der Metallschichtanordnung des Schichtsystems durch zumindest eine weitere Metallschichtanordnung und einer weiteren, daran angrenzenden dielektrischen Layeranordnung ermöglicht die Verbesserung oder gezielte Variation der Emissionseigenschaften des Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystems. Hierbei ist von besonderer Bedeutung, dass in jeder der aufeinander folgenden Sandwichsysteme die einzelnen Sandwichschichten so angeordnet sind, dass der Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit der unterstöchiometrischen Schichten stets zur an das betreffende Sandwichsystem angrenzende Metallschichtanordnung hin ansteigt.

Entsprechend den Anforderungen an das Sonnenschutz- oder, wie soeben ausgeführt, an ein Infrarotstrahlung reflektierendes Schichtsystem, welche sich in der Fahrzeugindustrie deutlich von denen in der Architektur unterscheiden, lassen sich dessen Eigenschaften insbesondere mittels der Schichtdicken variieren, wobei die obere und die untere Layeranordnung eine stöchiometrische Siliziumnitridschicht mit einer Dicke von ca. 5,0 nm bis 200,0 nm (50 Å bis 2000 Å) umfassen und die Dicke der weiteren unterstöchiometrischen Siliziumnitridschichten jeder Layeranordnung insgesamt ca. 5,0 nm bis 50,0 nm (50 Å bis 500 Å) betragen kann, die Metallschicht dagegen eine Dicke von ca. 1,0 nm bis 100,0 nm (10 Å bis 1000 Å) und jede Zwischenschicht eine Dicke von ca. 1,5 nm bis 20,0 nm (15 Å bis 200 Å) aufweisen können.

Wird das Schichtsystem beispielsweise mittels Katodenzerstäubung aufgebracht, sind die optischen Eigenschaften in den folgenden Bereichen einstellbar:

Transmission des sichtbaren Lichts ca. 1% bis ca. 80%

Glasseitige Reflexion des sichtbaren Lichts ca. 4% bis  
ca. 60%

Schichtseitige Reflexion des sichtbaren Lichts ca. 4% bis  
ca. 65%

35

Normalkomponente des Emissionsvermögens ca. 0,04 bis ca. 0,65  
Schichtwiderstand ca. 2 bis 700 Ohm/Quadrat  
Transmissionsvermögen des Sonnenlichts ca. 1% bis ca. 80%

Mit derartig weit gefassten, möglichen Grenzwerten sind mit dem  
5 erfindungsgemäßen Schichtsystem beschichtete Glassubstrate für  
die unterschiedlichsten Anwendungen, beispielsweise auch als  
Isolierglas für Fenster möglich.

Dabei ist es entsprechender Ausgestaltungen der Erfindung so-  
wohl möglich, dass die Schichtdicken der jeweils oberhalb und  
10 unterhalb der Metallschicht vorhandenen Zwischenschichten  
und/oder der jeweils oberhalb und unterhalb der Metallschicht  
vorhandenen Layeranordnungen gleich oder auch verschieden sind.  
Die Schichtdicken sind unabhängig voneinander entsprechend den  
einzustellenden Eigenschaften des gesamten Schichtsystems wähl-  
15 bar.

Eine weitere Möglichkeit, die optischen Eigenschaften des er-  
findungsgemäßen Schichtsystem zu beeinflussen, besteht in der  
Variation der einzelnen Sandwichschichten der dielektrischen  
Layeranordnungen. Dementsprechend weist zumindest eine un-  
20 terstöchiometrische Schicht der dielektrischen Layeranordnungen  
einen solchen Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit auf, dass der  
Extinktionskoeffizient dieser Schicht im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  liegt. Der Extinktionskoeffizient, welcher ein  
von der Dicke der Schicht unabhängiges Maß der Absorption des  
25 Materials der betreffenden dielektrischen Sandwichschicht dar-  
stellt, wird in diesem Fall von dem Sauerstoff- oder Stick-  
stoffdefizit der unterstöchiometrischen Schicht des Metall- o-  
der Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids be-  
stimmt und sollte in dem benannten Bereich liegen, um die er-  
30 forderliche Transmissionseigenschaften zu gewährleisten.

Hierbei ist eine bevorzugte Ausführungsform darin zu sehen,  
dass zumindest eine unterstöchiometrische Schicht der die-  
lektrischen Layeranordnungen einen solchen Sauerstoff- oder

15

12

Stickstoffdefizit aufweist, dass der Extinktionskoeffizient dieser Schicht im Bereich zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  liegt. Auch in diesem Fall ist es möglich, dass sowohl alle unterstöchiometrischen Schichten voneinander abweichende oder jeweils  
5 die innerhalb jeder dielektrischen Layeranordnung zu deren stöchiometrischen Schicht gleichermaßen angeordneten unterstöchiometrischen Schichten einheitliche Extinktionskoeffizienten aufweisen.

Verfahrensseitig wird die Aufgabenstellung dadurch gelöst, dass  
10 zumindest eine der Oxid- oder Nitridschichten in einem reaktiven Vakuumbeschichtungsprozess von einer metallischen oder halbleitenden Beschichtungsquelle und bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickstoff als Reaktionsgas aufgebracht wird oder  
15 dass zumindest eine der Oxid- oder Nitridschichten in einem nicht oder teilweise reaktiven Vakuumbeschichtungsprozess von einer Beschichtungsquelle aufgebracht wird, welche aus dem unterstöchiometrisch Oxid oder Nitrid des Materials des Sandwichsystems besteht, und dabei keine oder geringe Mengen von Sauerstoff oder Stickstoff dem Arbeitgas während des Beschichtungs-  
20 prozesses zugeführt werden.

Derartige reaktive oder teilweise reaktiven Beschichtungsprozesse sind neben den nicht reaktiven Prozessen erprobte und bekannte Prozessen, bei deren Auswahl insbesondere die erforderliche Prozessstabilität und die Kosten wesentliche Kriterien  
25 sind. Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, dass das erfindungsgemäße Sonnenschutzschichtsystem mit diesen Verfahren durch die benannte Variation der Prozessparameter und der Beschichtungsquelle in vorhandenen Anlagen herstellbar sind.

30 Während die Beschichtung von einer metallischen oder halbleitenden Beschichtungsquelle im reaktiven Prozess zur Sicherung konstanter Schichteigenschaften beispielsweise mittels des bekannten Plasma-Emissions-Monitoring (PEM) geregelt werden muss, ist der nicht oder teilweise reaktive Beschichtungsprozess von

einer Beschichtungsquelle aus dem Material, aus welchem auch die herzustellende Schicht bestehen soll, selbst hinreichend stabil. Dagegen ist die Herstellung der Beschichtungsquellen deutlich teurer, zumal für jede einzelne Schicht der verschiedenen Sandwichsysteme eine eigene Beschichtungsquelle in der jeweiligen Zusammensetzung erforderlich ist.

Indem auch teilweise reaktive Beschichtungsprozesse in Frage kommen, ist es bei geringer Abstufung des Sauerstoff- oder Stickstoffdefizits zweier benachbarter, unterstöchiometrischer Schichten innerhalb eines Sandwichsystems gegebenenfalls auch möglich eine einheitliche Zusammensetzung der Beschichtungsquelle zu wählen und die Abstufung im Defizit durch die geringe Zufuhr von Stickstoff oder Sauerstoff zum Arbeitgas zu realisieren.

Benutzt man zur Abscheidung des Dielektrikums Targets, welche bereits aus einer unterstöchiometrischen Verbindung dieses abzuschcheidenden Dielektrikums bestehen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass der Volumenanteil des Sauerstoffs oder Stickstoffs, welcher dem Arbeitgas während des Beschichtungsprozesses zugeführt wird, kleiner als 10% des Volumens des Arbeitsgases beträgt. In dieser Größenordnung ist noch eine prozessstabile Beschichtung zu gewährleisten.

Entsprechend weiterer vorteilhafter Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle, welche einen Aluminiumanteil von ungefähr 5 bis 15 % aufweist. Das ermöglicht auch für Siliziumbeschichtungsquellen die Herstellung spezieller Formen, wie beispielsweise rohrförmiger Beschichtungsquellen durch die Anwendung von Aluminium-Spritzgussverfahren.

Darüber hinaus führt der Aluminiumanteil in der Siliziumbeschichtungsquelle zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit der Beschichtungsquelle, was bei der Kathodenzerstäubung zur Verbes-



serung der Beschichtungsprozesses führt.

Aus diesem Grund kann die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung auch von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle erfolgt, welche eine dielektrische Leitfähigkeit der Siliziumbeschichtungsquelle erhöhende Dotierung aufweist, da auch die Dotierung und insbesondere eine Bor- oder eine Kohlenstoff-Dotierung bekanntermaßen zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Siliziumbeschichtungsquelle führt.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Die zugehörige Zeichnung zeigt eine schematische Schnittdarstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems.

Das dargestellte Schichtsystem umfasst vom Glassubstrat 1 aus betrachtet, auf welches das Schichtsystem aufgebracht ist, die obere 2 und die untere 3 dielektrische Layeranordnung sowie die dazwischen befindliche Metallschichtanordnung 4.

Sowohl die obere 2 als auch die untere 3 dielektrische Layeranordnung weist zwei diskrete Einzelschichten auf, jeweils die obere 11 und die untere 5 stöchiometrische Siliziumnitridschicht ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sowie die obere 10 und untere 6 unterstöchiometrische, das heißt einen Stickstoffdefizit aufweisende Siliziumnitridschicht ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ). Dabei ist die obere unterstöchiometrische Siliziumnitridschicht 10 unterhalb der oberen stöchiometrischen Siliziumnitridschicht 11 und die untere unterstöchiometrische Siliziumnitridschicht 6 oberhalb der unteren stöchiometrischen Siliziumnitridschicht 5 positioniert.

Die Metallschichtanordnung 4 weist drei diskrete Schichten auf, von denen die mittlere die Metallschicht 8 ist, bestehend aus einer Ni:Cr-Legierung, und die obere 9 und untere 7 Zwischenschicht ein unterstöchiometrisches Oxid dieser Ni:Cr-Legierung.

Zur Herstellung werden auf ein ebenes, sauberes Glassubstrat 1,

-15-

welches eine Dicke im Bereich von 2 bis 19 nm sowie eine Färbung wie zum Beispiel grün, grau oder blau aufweisen kann, mittels reaktiver Katodenzerstäubung die einzelnen Schichten nacheinander aufgebracht. Zur Verbesserung der Haftung des Schichtsystems auf dem Glassubstrat 1 oder Erzielung anderer spezieller Eigenschaften sind übliche, dafür geeignete Schichten unmittelbar auf dem Glassubstrat 1 möglich, die in der Fig. nicht näher dargestellt sind.

10 Als erstes wird unter Stickstoff-Argon-Atmosphäre die untere stöchiometrische Siliziumnitridschicht 5 und anschließend, jedoch mit verringertem Stickstoffanteil im Prozessgas, die untere unterstöchiometrische Siliziumnitridschicht 6 auf das Glassubstrat aufgebracht.

15 Im Anschluss daran erfolgt das Auftragen der unteren Zwischenschicht 7 aus der Ni:Cr-Legierung unter Sauerstoff-Argon-Atmosphäre mit verringertem Sauerstoffanteil. Daran schließt sich das Aufbringen der Ni:Cr-Metallschicht 8 unter reiner Argon-Atmosphäre und der darüber liegenden oberen Zwischenschicht 9, oberen unterstöchiometrischen 10 und oberen stöchiometrischen 11 Siliziumnitridschichten in der beschriebenen Weise an.

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**  
Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys  
Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden  
Telefon +49 (0) 3 51 3 18 18-0  
Telefax +49 (0) 3 51 3 18 18 33

Ad-bw/bw

28. November 2003

- 5 **von Ardenne Anlagentechnik GmbH**  
**01324 Dresden**

- 10 **Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem und  
Verfahren zu dessen Herstellung**

Bezugszeichenliste

- |    |    |  |
|----|----|--|
|    | 1  | Glassubstrat                                       |
| 15 | 2  | obere dielektrische Layeranordnung                 |
|    | 3  | untere dielektrische Layeranordnung                |
|    | 4  | Metallschichtanordnung                             |
|    | 5  | untere stöchiometrische Siliziumnitridschicht      |
|    | 6  | untere unterstöchiometrische Siliziumnitridschicht |
| 20 | 7  | untere Zwischenschicht                             |
|    | 8  | Metallschicht                                      |
|    | 9  | obere Zwischenschicht                              |
|    | 10 | obere unterstöchiometrische Siliziumnitridschicht  |
|    | 11 | obere stöchiometrische Siliziumnitridschicht       |

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patenzusteller · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51 3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51 3 18 18 33

Ad-bw/bw

28. November 2003

- 5 **von Ardenne Anlagentechnik GmbH**  
**01324 Dresden**

- 10 **Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem und**  
**Verfahren zu dessen Herstellung**

**Patentansprüche**

- 15 1. Wärmebehandelbares und mittels Vakuumbeschichtung auf Glas  
aufbringbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem, welches  
zumindest eine Metallschichtanordnung sowie jeweils eine  
unterhalb davon positionierte, angrenzende untere und eine  
oberhalb davon positionierte, angrenzende obere dielektri-  
sche Layeranordnung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 sowohl zumindest eine Metallschichtanordnung (4) als auch  
zumindest eine obere (2) und zumindest eine untere (3),  
dielektrische Layeranordnung als Sandwichsysteme ausgeführt  
sind, in welchen innerhalb der Metallschichtanordnung (4)  
eine aus zumindest einer Einzelschicht bestehenden Metall-  
25 schicht (8) von einer oberen (9) und einer unteren (7) Zwi-  
schenschicht aus dem unterstöchiometrisch nitridiertem oder  
oxidiertem Metall der Metallschicht (8) eingebettet ist und  
in welchem sowohl die untere (3) als auch die obere (2),  
dielektrische Layeranordnung eine stöchiometrische Schicht  
30 (5, 11) eines Metall- oder Halbleiteroxids oder Metall- o-  
der Halbleiternitrids sowie zumindest einer weiteren, un-  
terstöchiometrischen Schicht (6, 10) desselben Metall- oder  
Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids aufwei-  
sen, wobei innerhalb der dielektrischen Layeranordnungen  
35 (2, 3) die Schichten derart positioniert sind, dass im Ver-  
gleich zur benachbarten Schicht die Schicht mit dem höheren

Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit des Metall- oder Halbleiteroxids oder Metall- oder Halbleiternitrids stets auf der der Metallschicht (8) zugewandten Seite liegt.

2. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
5 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff- oder Stickstoffanteil innerhalb eines Sandwichsystems als Gradient ausgebildet ist.
3. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
10 nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dielektrikum der dielektrischen Layeranordnungen (2, 3) ein Nitrid, Oxid oder Oxynitrid von Silizium ist.
4. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
15 nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dielektrikum der Layeranordnungen (2, 3) ein Nitrid oder Oxid eines Metalls oder Halbleiters ist, wobei der Brechungsindex dieses Nitrids oder Oxids höher brechend ist, vergleichbar mit dem des Siliziumnitrids.
5. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
20 nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Dielektrikum der Layeranordnungen (2, 3) ein Nitrid oder Oxid eines solchen Metalls oder Halbleiters ist, welches einen Brechungsindex im Bereich von ca. 2,0 bis ca. 2,7 aufweist, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm.
6. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
25 nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (8) aus einer Ni:Cr-Legierung besteht.
7. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
30 nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (8) aus Chrom besteht.
8. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem  
nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet.

dass die Metallschicht (8) aus zumindest drei Einzelschichten solcher Metalle besteht, welche eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $10^7$  S/m aufweisen.

- 5 9. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Einzelschicht der Metallschicht (8) eine elektrische Leitfähigkeit von ungefähr  $6 \cdot 10^7$  S/m aufweist.
- 10 10. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem zumindest eine weitere Metallschichtanordnung mit einer weiteren, daran angrenzenden dielektrischen Layeranordnung aufweist, so dass die beiden Anordnungen eine periodische Fortsetzung der Anordnungsfolge der unteren und oberen dielektrischen Layeranordnungen (2, 3) und der Metallschichtanordnung (4) darstellt.
- 15 11. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die obere (2) und die untere (3) dielektrische Layeranordnung eine stöchiometrische Siliziumnitridschicht mit einer Dicke von ca. 5,0 nm bis 200,0 nm (50 Å bis 2000 Å) umfasst und die Dicke der weiteren unterstöchiometrischen Siliziumnitridschichten jeder dielektrischen Layeranordnung (2, 3) insgesamt ca. 5,0 nm bis 50,0 nm (50 Å bis 500 Å) beträgt, dass die Metallschicht (8) eine Dicke von ca. 1,0 nm bis 100,0 nm (10 Å bis 1000 Å) und jede Zwischenschicht (7, 9) eine Dicke von ca. 1,5 nm bis 20,0 nm (15 Å bis 200 Å) aufweist.
- 20 25 12. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicken der jeweils oberhalb und unterhalb der Metallschicht (8) vorhandenen Zwischenschichten (7, 9) und/oder der jeweils oberhalb und unterhalb der Metallschicht (8) vorhandenen dielektrischen Layeranordnungen (2, 3) gleich sind.
- 30

13. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine unterstöchiometrische Schicht der dielektrischen Layeranordnungen (2, 3) einen solchen Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit aufweist, dass der Extinktionskoeffizient dieser Schicht im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  liegt.
14. Wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine unterstöchiometrische Schicht der dielektrischen Layeranordnungen (2, 3) einen solchen Sauerstoff- oder Stickstoffdefizit aufweist, dass der Extinktionskoeffizient dieser Schicht im Bereich zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  liegt.
15. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem entsprechend Anspruch 1, indem auf ein Glassubstrat die einzelnen Schichten mittels Vakuumbeschichtung nacheinander aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Oxid- oder Nitridschichten in einem reaktiven Vakuumbeschichtungsprozess von einer metallischen oder halbleitenden Beschichtungsquelle und bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickstoff als Reaktivgas aufgebracht wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem entsprechend Anspruch 1, indem auf ein Glassubstrat die einzelnen Schichten mittels Vakuumbeschichtung nacheinander aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Oxid- oder Nitridschichten in einem nicht oder teilweise reaktiven Vakuumbeschichtungsprozess von einer Beschichtungsquelle aufgebracht wird, welche aus dem stöchiometrischen oder unterstöchiometrisch Oxid oder Nitrid des Materials des Sandwichsystems besteht, und dabei keine oder geringe Mengen von Sauerstoff oder Stickstoff dem Arbeitgas während des Beschichtungsprozesses zugeführt werden.
17. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen-

und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass dem Arbeitsgas während des Beschichtungsprozesses Sauerstoff oder Stickstoff mit einem Volumenanteil von kleiner als 10% des Volumens des Arbeitsgases zugeführt wird.

5

18. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem entsprechend Anspruch 3 nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung (2 oder 3) von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle erfolgt, welche einen Aluminium-Anteil von ungefähr 5 bis 15 % aufweist.

10

19. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem entsprechend Anspruch 3 nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung (2 oder 3) von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle erfolgt, welche eine dielektrische Leitfähigkeit der Siliziumbeschichtungsquelle erhöhende Dotierung aufweist.

15

20

20. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung (2 oder 3) von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle erfolgt, welche eine Bor-Dotierung aufweist.

25

21. Verfahren zur Herstellung eines wärmebehandelbares Sonnen- und Wärmeschutzschichtsystem nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung zumindest einer dielektrischen Layeranordnung (2 oder 3) von einer im Wesentlichen Silizium enthaltenden Beschichtungsquelle erfolgt, welche eine Kohlenstoff-Dotierung aufweist.

30



$\left( \begin{array}{ccccccc} 12 & 4 & 2 & 4 & 12 & \dots & \end{array} \right)$

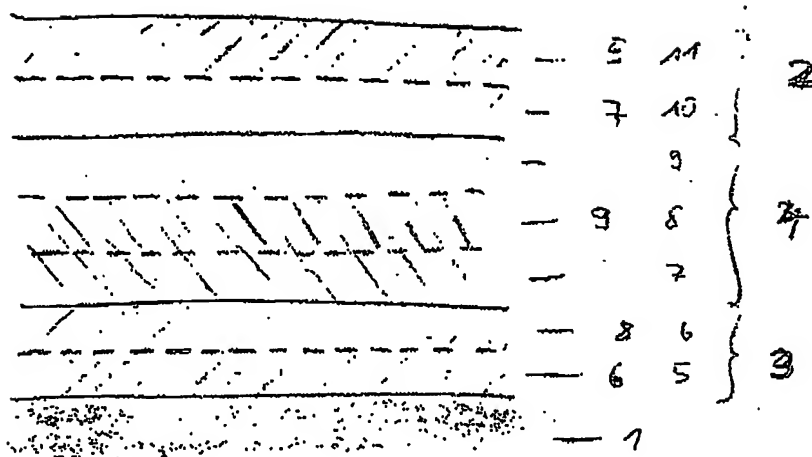


Fig.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002613

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 56 357.1  
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 January 2005 (18.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse